Über den Einfluß von Substituenten verschiedener Art und Stellung auf die Reaktionsfähigkeit einer funktionellen Gruppe.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn.

Von

Hildegard Schloesser

aus Köln.

1 9 3 7

Druck: J. Borowsky, Köln, Aachenerstraße 26. Fernruf 51990.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN.

Ich möchte mir erlauben, Herrn Professor Dr. E. H e r t e l, unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit entstand, für sein reges Interesse und die wertvolle Unterstützung bei der mir zur Ausführung übergebenen Arbeit ergebenst zu danken.

Berichterstatter: Professor Dr.E.Hertel.

Ich gebe hiermit die eidesstattliche Versicherung ab, daß ich die vorliegende Arbeit ohne unerlaubte Hilfe angefertigt habe , und daß dieselbe noch von keiner anderen Fakultät abgelehnt worden ist.

Hildegard Schloesser.

Gedruckt mit Genehmigung
der Philosophischen Fakultät der Universität B o n n.

Theoretischer Teil.

Einleitung.

Seitdem man sich systematisch mit organischer Chemie befaßt, ist es bekannt, daß der Ersatz eines H Atoms in einem organischen Molekül durch ein anderes Atom oder eine Atomgruppe (Substituent) mehr oder weniger weitgehende Änderungen in fast allen Eigenschaften des Moleküls bewirkt. So konnten in gewissen Reihen organischer Körper durch Substitution hervorgerufene Einflüsse auf Siede- und Schmelzpunkt, Brechungsvermögen, Löslichkeit, Dipolmoment, Kristallblau, Farbe, Azidität und Basizität, Reaktionsfähigkeit u.a.m. festgestellt werden. Im Anschluß an diese Beobachtungen wurden manche Regeln und Theorien aufgestellt, die aber meist nur für kleine Teilgebiete Geltung hatten und keine allgemein befriedigende Erklärung für das Wesen des Substituenteneinflusses gaben. In Anbetracht der Bedeutung des Substituentenproblems für die gesamte organische Chemie ist es wünschenswert, dieses Wesen der Substituenten zu ergründen und wenn möglich, durch zahlenmäßig angebbare Größen zu definieren.

Auf welche Art und Weise ist das nun möglich? Das Nächstliegendste wäre, den Vorgang der Substitution zu betrachten. Doch wirkt hier störend, daß bei den meisten Substitutionen verschiedene Reaktionen anzunehmen sind, eine primäre Addition und eine sekundäre Abspaltung. Beim Benzolkern kommt dazu noch die Schwierigkeit, daß es unmöglich ist, die Lage der Doppelbindung, an die addiert wird, festzustellen, z.B. ob bei einer o Substitution die primäre Addition an einer Doppelbindung in 1,2 oder 2,3 Stellung erfolgt. Daß in aliphatischen

Körpern Substitutionen auch durch primäre Additionen eingeleitet werden, konnten z.B. HERTEL, BEKKER und CLEVER[1] an Chlorierungen von Alkyl-Cl-Ketonen, bei denen sich Cl_2 an die Enolform anlagerte, zeigen.

Aus Dipolmessungen Schlüsse zu ziehen, ist nicht statthaft, da das gemessene Dipolmoment die Resultate der vektoriellen Addition einer im allgemeinen unkontrollierbaren Zahl von Teilmomenten darstellt.

Im Ramannspektrum lassen sich bei einfachen Molekülen durch Substitution hervorgerufene Änderungen einiger Linien feststellen, bei größeren Molekülen, z.B. bei Benzol, werden die Verhältnisse jedoch für eine brauchbare Auswertung zu kompliziert.

Erfolgreicher war die Untersuchung optischer Eigenschaften. Es gelang[2], p Substituenten im Phenylkern in einer Reihenfolge: NO, NO_2, Hal, H, CH_3, OCH_3, OH, NH_2, N $(CH_3)_2$, in der sie auf positiv geladene Zentralatome farbvertiefend und umgekehrt auf negativ geladene farberhöhend wirken, anzuordnen.

Der unterschiedliche Einfluß der Substituenten auf Basizitäten kann dann ausgewertet werden, wenn man diese durch potentiometrische Messungen der H Ionenkonzentration bestimmt. Mit Hilfe dieser Methode werden augenblicklich im hiesigen Institut substituierte Dimethylaniline untersucht.

Für den Organiker wäre es nun vor allen Dingen wertvoll, Näheres über den Einfluß von Substituenten auf die Reaktionsfähigkeit zu erfahren. Der Weg für manche Synthese würde vielleicht schneller gefunden, wenn man bei seiner Wahl neben dem reichen Erfahrungsmaterial, das dem Chemiker zur Verfügung steht, den theoretisch vorauszuberechnenden Einfluß der Substituenten berücksichtigen könnte. Von derartigen Methoden sind wir allerdings noch weit entfernt. Um diesem Ziele näher zu kommen,

---

1) Z.f.ph.Ch. B.27, 303.

2) Wizinger: "Organische Farbstoffe".

wollen wir versuchen , funktionelle Gruppen, die eine bestimmte Reaktion eingehen können, durch ein System von Zahlen zu charakterisieren und sehen, wie diese sich bei Einführung von Substituenten je nach Art und Stellung derselben ändern. Als Grundlage für derartige Berechnungen haben natürlich nur Präzisionsmessungen einen Sinn. Bei der Auswahl der Reaktionen ist außerordentlich große Vorsicht erforderlich. Eine große Anzahl in ähnlicher Richtung gemachter Arbeiten lassen eindeutige Schlüsse nicht zu , da es nicht klar ist, worauf sich ihre Messungen beziehen. Man müßte Einzelheiten des Reaktionsmechanismus kennen und ein Kriterium dafür haben , welche Einzelreaktion innerhalb des Gesamtgeschehens man mißt.

Bei Betrachtung von Veresterungsgeschwindigkeiten besteht die Gefahr , daß man bei den Veränderungen , denen die funktionelle Gruppe durch die Substituenten unterworfen ist , einmal die Abgabe von OH und einmal diejenige von H mißt, also vollkommen verschiedene Vorgänge.

Inwieweit beim Reaktionsverlauf einer Verseifung der Substituent eine primäre Anlagerung von HOH , die Trennung von Alkohol und Säure und die katalytische Wirkung der H Ionen beeinflußt , ist noch nicht zu übersehen.

Für doppelte Umsatzreaktionen gilt das Gleiche: man weiß nicht, was man mißt.

Aus Gleichgewichtsmessungen Schlüsse zu ziehen, ist nicht zulässig, weil die Lage des Gleichgewichts durch die Affinität bestimmt wird, diese aber nicht eine für einen Stoff charakteristische Größe sondern die Differenz zweier Zustände ist.

Bei einer derartigen Sichtung bleiben nur zwei Klassen von Reaktionen übrig:

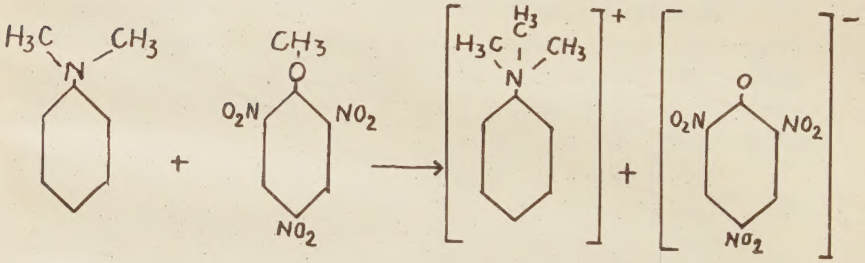
1. Spontan verlaufende monomolekulare Reaktionen (Enol-Ketoformumlagerung).
2. Einfache, bimolekular verlaufende Additionsreaktionen, bei deren Auswahl es zweckmäßig ist, Wert darauf zu legen, daß, um Komplikationen zu vermeiden, der Gleichgewichtszustand so weit auf Seiten des Additionsproduktes liegt, daß praktisch

nur die Reaktion in der einen Richtung verläuft.

Problemstellung.

In der vorliegenden Arbeit wird die Addition von Trinitroanisol an substituierte Dimethylaniline untersucht, eine Reaktion, deren Brauchbarkeit für den gewünschten Zweck von E. HERTEL und J. DRESSEL[1] erprobt wurde.

Die Reaktion verlief zwischen der Dimethylamidogruppe des substituierten Dimethylanilins, die eine CH_3 Gruppe aufnahm, und der OCH_3 Gruppe des Trinitroanisols, die eine CH_3 Gruppe abgab, nach dem Schema:



1) Dissert. Bonn 1933.

E. HERTEL und J. DRESSEL haben den Einfluß der p Substituenten Br, H, CH_3, OCH_3 auf die Aktivierungswärme und die Aktionskonstante der Reaktionen bestimmt. Die gefundenen Werte werden im Folgenden öfters zum Vergleich herangezogen.

Ehe wir die Wahl der Substituenten, ihrer Art und ihrer Stellung trafen, machten wir uns klar, daß diese in vierfacher Hinsicht auf die Funktion einwirken können. [1]

1. Durch den Zustand des Atoms, durch das der Substituent an den Molekülrumpf gebunden ist (positiv, negativ, in verschiedenen Abstufungen);
2. durch seine Stellung zur funktionellen Gruppe (inneres Feld zwischen Substituent und funktioneller Gruppe);
3. durch seine Raumbeanspruchung (sterische Hinderung);
4. durch sein äußeres Feld (Abschirmung).

Diese vier Dinge sind völlig unabhängig voneinander, so daß wir es mit einer Funktion von vier Variablen zu tun haben.

Wie äußern sich nun diese vier Wirkungen in der Aktivierungswärme und in der Aktionskonstanten?

ad 1 und 2. Die Änderung des inneren Feldes, hervorgerufen durch den Zustand des am Molekülrumpf verknüpften Atoms einerseits, durch die Stellung des Substituenten im Kern anderseits, besteht wahrscheinlich in einer Verschiebung der Elektronenbahnen innerhalb des ganzen Moleküls. Näheres darüber wird die Quantenmechanik vielleicht einmal erläutern. Wesentlich für die Reaktion ist die Verteilung der Elektronen des Stickstoffatoms. Werden die Elektronen von dem benachbarten Ringkohlenstoffatom angezogen, dann besitzt der Stickstoff eine geringere Potronenaffinität, als wenn das Kohlenstoffatom die Elektronen abstoßen würde. Dieser Zustand der Elektronen äußert sich in der Aktivierungswärme der Reaktion. Wenn die Elektro-

---

1) HERTEL, Z.f.Elektrochemie 1934, Nr.7 b.

nen stark von dem Kohlenstoff angezogen werden, ist natürlich viel mehr Energie nötig, um sie in reaktionsfähige Bahnen zu heben als im umgekehrten Fall.

ad 3. Die Raumbeanspruchung des Substituenten könnte auf die Aktionskonstante Einfluß haben, wenn die Größe eines Substituenten das Volumen des ursprünglichen Moleküls erheblich ändert z.B. beim p Phenyldimethylanilin. In o Stellung zur funktionellen Gruppe sollen auch kleinere Substituenten den Zusammenstößen an der funktionellen Gruppe hinderlich sein können. Falls bei der Reaktion ein räumlich hindernder o Substituent etwas beiseite geschoben wird , wird Energie verbraucht und damit die Aktivierungswärme erhöht. 1)

ad 4. Das äußere Feld eines o Substituenten kann so geartet sein, daß es ein herankommendes Partnermolekül abstößt oder ablenkt, und so einen Stoß an der funktionellen Gruppe verhindert. Diese Abschirmung würde sich durch eine Verkleinerung der Aktionskonstanten äußern.

Wie diese verschiedenen Wirkungen auf Aktivierungswärme und Aktionskonstante sich addieren, welche ausschlaggebend sind und welche größenordnungsmäßig zurücktreten, ist auf Grund des geringen experimentellen Materials noch nicht zu sagen.

Um möglichst einfache Verhältnisse zu haben, haben E. HERTEL und J. DRESSEL den Einfluß von Punkt 3 und 4 ausgeschaltet und ihre Untersuchungen mit den Substituenten Br, H, CH_3, OCH_3 in p Stellung zur Dimethylamidogruppe gemacht.

Zur Ergänzung dieser Reihe wurden in der vorliegenden Arbeit Versuche mit den Gruppen NO_2, CN, $N(CH_3)_2$ in p Stellung gemacht.

Weiterhin interessierte uns die Wirkung eines Substituenten in verschiedenen Stellungen, wir wählten die CH_3 Gruppe, da bei ihr keine allzu große Verlangsamung der Reaktion zu befürchten war, und führten sie in o, m und mm' Stellung ein.

---

1) Walter Hückel: Theoret.Grundlagen der organ.Chemie.

Gang der Untersuchung.

Da die Ausgangsstoffe Nichtelektrolyte, die Reaktionsprodukte dagegen Elektrolyte waren, konnte der Verlauf der Reaktionen durch Messung der elektrolytischen Leitfähigkeit verfolgt werden.

Azeton, dessen elektrolytische Leitfähigkeit gering war (1.10^{-7}), erwies sich als geeignetes Lösungsmittel.

Die Ausgangsstoffe und die für die Eichung erforderlichen Reaktionsprodukte konnten in analytischer Reinheit erhalten werden. Alle Substanzen waren in Azeton soweit löslich, daß o,2 normale Lösungen hergestellt werden konnten. Von diesen wurden je 5o ccm im Reaktionsgefäß zusammengegeben, so daß das Reaktionsgemisch für jede Komponente zehntelnormal war. Die Messungen lieferten die Änderung der Leitfähigkeit mit der Zeit. Die durch die Leitfähigkeit bestimmte Konzentration wurde aus einer Eichkurve, in der die Leitfähigkeit als Funktion der Konzentration dargestellt war, abgelesen. Die Reaktionsgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen wurde teils innerhalb eines Versuches , teils in gesonderten Versuchen ermittelt.

Die Kinetik der Reaktion folgte streng dem einfachen bimolekularen Schema

$$-\frac{dc}{dt} = k(a-x)(b-x)$$

Da die Versuche mit gleichen Konzentrationen der Reaktionspartner angesetzt wurden, erfolgte die Auswertung nach der Beziehung

$$k = \frac{x}{t.a.(a-x)}$$

Diese Gleichung liefert die für die Reaktion charakteristischen Werte der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k. Da k nicht nur von Art und Stellung der Substituenten, sondern auch von der Temperatur

abhängig ist, wurden zur Charakterisierung der Substituenten die durch die Arrhenius'sche Gleichung:

$$\ln k = - \frac{q}{RT} + \ln \alpha$$

gegebenen Invarianten: Aktivierungswärme (q) und Aktionskonstante (α) herangezogen.

Zur Vereinfachung der Rechnung wurde folgende Form der Gleichung angewandt, wobei $B = \log \alpha$ und $A = \frac{q}{4,573}$

$$\log k = - \frac{A}{T} + B$$

Bei der Arbeit von E. HERTEL und J. DRESSEL hatte sich gezeigt, daß alle Werte von B zwischen lo,6 und ll,2 gestreut lagen, ohne einen Gang in irgend einer Hinsicht zu zeigen. Daraus wurde geschlossen, daß B für alle Reaktionen den gleichen Wert habe, also invariant gegenüber den p Substituenten sei. Als Mittelwert wurde B = ll angenommen. Bei der Auswertung der Versuchsergebnisse geben wir die q Werte für B = ll und die aus den Messungen ermittelten Werte für q und B an.

Auswertung der Versuchsergebnisse.

I. Wir untersuchten die Addition von p NO_2, p CN, p $n(CH_3)_2$ Dimethylanilin an Trinitroanisol mit folgendem Ergebnis:

Tabelle 1.

		NO_2	CN	Br	H	CH_3	OCH_3	$N(CH_3)_2$
k	15°	-	-	o,oo36	o,o158	o,o426	o,1o5	-
	18°	-	-	-	-	-	-	o,18
	25°	o,ooo06	o,ooo16	o,o1oo	o,o424	-	-	-
	35°	o,ooo12	o,ooo46	o,o25o	o,1o8o	o,272	o,649	o,7
q(B=11)		2o,8	2o,18	17,7	16,85	16,3	15,7	15,7
q		-	18,9	17,2	17,o	16,3	16,o5	14,2
B		-	1o,o7	1o,6	11,14	11,o	11,2	1o

Die durch die beiden k Werte ermittelten und die für B = 11 berechneten q Werte zeigen Differenzen bis zu 1,28 Cal. Die Reihenfolge der Substituenten wird dadurch nicht geändert. Über die Unterschiede der B Werte läßt sich auch jetzt bei Erweiterung der Reihe noch nichts sagen.

Das p Nitrodimethylanilin hat von allen untersuchten Verbindungen die größte, Tetramethyl-p-phenylendiamin die kleinste Aktivierungswärme. pCN ist neben dem p Br-dimethylanilin zu finden, was insofern recht interessant ist, als die CN Gruppe sehr oft auf allen möglichen Gebieten der Chemie Ähnlichkeit mit den Halogenen zeigte. Allerdings liegt der für sie charakteristische q Wert bedeutend näher an dem der NO_2 Gruppe als an dem des Broms. Die große Aktivierungswärme des p NO_2 Di-

methylanilins kann folgendermaßen erklärt werden:

Es ist bekannt, daß das NO_2 Molekül einen Dipol hat, dessen positiver Schwerpunkt im N Atom liegt, also in dem Atom , das im vorliegenden Fall an einen Ringkohlenstoff gebunden ist. Entsteht dadurch ein induzierter Dipol im Benzolkern, dann muß dessen positiver Pol in der Nähe des C Atoms liegen, an das die Dimethylamidogruppe gebunden ist. Ein Abströmen der Elektronen des N in der Richtung zur positiven Ladung hin ist die Folge, und um diese Elektronen in reaktionsfähige Bahnen zu heben, ist eine größere Aktivierungsenergie erforderlich.

Vergleicht man die Aktivierungswärmen mit den im hiesigen Institut[1] gemessenen Dipolmomenten der substituierten Dimethylaniline , so zeigt sich weitgehende Parallelität. Diese besagt, daß Beziehungen zwischen dem elektrostatischen Zustand des Moleküls und der Aktivierungswärme bestehen. Durch die gewinkelte Stellung der OCH_3 Gruppe fällt deren Wert natürlich aus der Reihe.

	NO_2	CN	Br	H	CH_3	OCH_3	$N(CH_3)_2$
q	2o,8	2o,18	17,7	16,85	16,3	15,7	15,7
μ	6,16	5,92	3,43	1,65	1,43	1,8o	

Die Reihenfolge der Aktivierungswärmen geht auch mit einer nach steigender Dissoziationskonstante angeordneten Reihe p substituierter Aniline und deren Affinitäten[2] sybath.(S.Tabelle S.16).

---

1) Dumont Dissertation Bonn 1934.

2) Davis Z.f.ph.Chemie 78,369.

II. Der zweite Teil der Arbeit befaßt sich mit der Frage nach der Wirkung eines oder mehrerer Substituenten in verschiedenen Stellungen zur funktionellen Gruppe. Zu Anfang seien kurz einige Versuche erwähnt, die aus mehreren Gründen zu keinem befriedigenden Ergebnis führten.

Sym. Tetranitroanisol wurde nach einer Vorschrift von Desvergenes[1] gereinigt. Ein mit Dimethylanilin als basische Komponente angesetzter Versuch zeigte eine sehr schnelle Änderung der Leitfähigkeit. Doch konnte der Reaktionsverlauf nicht zahlenmäßig definiert werden, da sich während der Reaktion Kristalle ausschieden. Der Verbrennung nach zu beurteilen handelte es sich dabei um ein Salz, das eine NO_2 Gruppe weniger als das zu erwartende Additionsprodukt enthielt. Da Desvergenes[1] schon angegeben hatte, daß beim Tetranitroanisol in Azeton-Lösung leichte Verseifung festgestellt wurde, machten wir einen Versuch mit Diäthylketon als Lösungsmittel. Dabei zeigten sich jedoch die gleichen Zersetzungserscheinungen. Beabsichtigte Versuche mit Pentanitroanisol wurden daraufhin unterlassen.

Ein Versuch mit 2,6 Dinitroanisol und p Brdimethylanilin verlief derartig langsam - in 25o Stunden bei 35° o,2%, in 65o Stunden bei 70° 2% Umsatz -, . . daß eine theoretische Auswertung keinen Anspruch auf Genauigkeit machen könnte.

In diesem Zusammenhange sei bemerkt, daß Versuche in Diäthylketon als Lösungsmittel bei gleicher Temperatur ungefähr dreimal langsamer als in Azeton verliefen. (Einfluß der Dielektrizitätskonstanten auf das innere Feld).

Um nun Reaktionen zu haben, bei denen keine derartigen Komplikationen zu erwarten waren, führ-

---

1) La revue de Chimie Industrielle 1929.

ten wir die CH_3 Gruppe in Dimethylanilin ein und addierten Trinitroanisol an o Dimethyltoluidin , m Dimethyltoluidin und sym. m Dimethylxylidin mit folgendem Ergebnis:

	pCH_3	$mm'CH_3$	mCH_3	H	oCH_3	mCH_3 im Trinitroanisol [1]
15°	o,o462	-	-	o,158	-	o,o635
k 18°	-	o,o472	o,o310	-	o,o1223	-
35°	o,272	o,2o5	o,1542	o,o1o8o	o,oo755	o,o436
q(B=11)	16,3	16,42	16,65	16,85	18,5	17,4
q	16,3	15,86	16,8	17,o	18,99	17,3
B	11,o	1o,27	11,12	11,14	11,42	1o,9

1) DRESSEL loc.cit.

Das o Dimethyltoluidin hat die größte Aktivierungswärme, m Dimethyltoluidin eine etwas kleinere. Der Wert von mm' Dimethylxylidin liegt zwischen dem des p und dem des m Dimethyltoluidins. Bei den durch die beiden k Werte ermittelten und den für B = 11 zurückgerechneten q Werten stellen sich Differenzen bis zu o,56 Cal heraus. Mit Ausnahme des mm' Dimethylxylidins, das seinen Platz mit dem des p Dimethyltoluidins tauschen müßte, entstehen durch die verschiedenen q Werte keine Änderungen in der Reihenfolge der Substituenten. Die B Werte liegen zwischen 1o,27 und 11,42 und steigen parallel mit den q Werten an. oCH_3 Dimethyltoluidin hat den höchsten B Wert. Diese Feststellung steht im Widerspruch zu der eingangs erwähnten Hypothese, o Substituenten könnten durch ihre Raumbeanspruchung Stöße an der funktionellen Gruppe verhindern und dadurch die Aktionskonstante verkleinern.

Die kleine Reaktionsgeschwindigkeit des o Dimethyltoluidins ist nur auf die große Aktivierungswärme zurückzuführen. Da wegen der hohen Aktionskonstante nicht anzunehmen ist, daß Energie verbraucht wird, um den o Substituenten beiseite zu schieben, ist vor allem das innere Feld für den hohen q Wert verantwortlich zu machen.

Ein Vergleich der Aktivierungswärmen von p CH_3, m CH_3 und o CH_3 zeigt, daß das innere Feld unbedingt als ein großes Ganzes aufgefaßt werden muß und nicht mit Hilfe von alternierenden Polaritäten[1] demonstriert werden kann. Bei alternierenden Polaritäten innerhalb des Benzolkerns müßten nämlich o und p Substituent im gleichen Sinn und der m Substituent in entgegengesetztem auf die Lage der Elektronen im N der Dimethylaminogruppe wirken. Außerdem ist die Vorländersche Theorie mit der Reihenfolge der p Substituenten nicht in Einklang zu bringen.

---

1) Vorländer, Ber.52, 275.

Vergleiche mit den Affinitäten und Dissoziationskonstanten der Amine[1] ergeben wieder Parallelität der Reihen. Nur o Toluidin zeigt eine erheblich größere Dissoziationskonstante als p Br-Anilin.

Größere Bedeutung ist einer Analogie mit der Hydrolyse substituierter Benzylchloride zuzumessen (unter dem Vorbehalt, daß diese Hydrolyse eine in dem auf Seite 5 definierten Sinn meßbare Reaktion ist). Olivier[2] hat bei verschiedenen Temperaturen die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten derselben bestimmt. HÜCKEL[3] hat aus diesen Werten Aktivierungswärmen und Konstanten berechnet.

Substituent	Dim.Anilin + Trin.Anisol q(B=11)	Anilin + Ameisens. Affinität	Dissoziationskonstante	Hydrol.von Benzylchloride q	$\alpha.10^{-10}$	q(B=11)
p CH_3	16,3	+ 1380	20,0	20,50	67	19,3
m CH_3	16,63	+ 1130	6,0	20,20	5,6	20,6
p H	16,85	+ 1050	4,6	19,95	2,9	20,9
p Br	17,7	+ 510	1,0	20,85	5,1	21,3
o CH_3	18,50	+ 390	3,3	19,85	9,3	19,8
p NO_2	20,8	- 2100	0,01	22,05	4,1	22,7

1) Davis, loc.cit.
2) Ber. 61, 1517.
3) Ber. 61, 1517.

Beim Vergleich der Aktivierungswärmen der Hydrolyse zeigten sich keinerlei Beziehungen. Dies ändert sich jedoch, wenn man die q Werte für einen konstanten Mittelwert von $\alpha = 10.10^{-10}$ (B = 11) berechnet. Mit Ausnahme der oCH_3 Verbindung steigen die q Werte in gleicher Richtung an. Diese Parallelität der Reihen spricht sehr dafür, daß die Annahme von HERTEL und DRESSEL[1], B sei konstant für diese Reaktionen, richtig ist.

Bei Einführung einer CH_3 Gruppe in m Stellung des Dimethylanilins wird q um 0,20 Cal vermindert, bei Einführung der zweiten CH_3 Gruppe in die andere m Stellung beträgt die Abnahme 0,23 Cal (unter Annahme der sich bei B = 11 ergebenden q Werte). Die Aktivierungswärme wird also bei Ersatz eines H Atoms in m Stellung durch eine CH_3 Gruppe um die gleiche Anzahl Calorien geändert, gleichgültig, ob in der zweiten m Stelle schon eine CH_3 Gruppe steht oder nicht. Bei Ersatz eines H Atoms in m Stellung des Trinitroanisols durch CH_3 steigt q um 0,55 Cal, wirkt naturgemäß entgegengesetzt aber zahlenmäßig nicht gleich.

Daß diese Erscheinung der konstanten Änderung von q keine zufällige ist, zeigt ein weiterer Vergleich mit Arbeiten von Olivier[2]. Er bestimmte bei verschiedenen Temperaturen die Reaktionsgeschwindigkeiten der Hydrolyse von o, m, p Br und oo', mm', o p Br_2 Benzylchlorid und versuchte durch ein besonderes Multiplikationsschema aus den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der monosubstituierten Stoffe diejenigen der disubstituierten Verbindungen zu berechnen. Die Ergebnisse stimmten nur der Größenordnung nach, zahlenmäßig aber absolut nicht mit den experimentell gefundenen Werten überein.

Zwischen den von HÜCKEL[3] aus Oliviers Werten

1) loc.cit.
2) (P.B.)Travaux chimiques des Pays Bas 45,296.
3) Wittig: Stereochemie S.258.

berechneten Aktivierungswärmen und Aktionskonstanten konnten keine Zusammenhänge festgestellt werden. Die α Werte liegen wahllos um $1o.1o^{-1o}$ (B=11) gestreut. Nimmt man an, daß B wieder konstant = 11 ist, dann zeigen sich auffallende Beziehungen zwischen den zugehörigen q Werten.

Substituent	$\alpha.1o^{-1o}$	q	$q(\alpha=1o^{-11})$
Benzyl-chlorid	2,9	19,95	2o,9
o Br	4,5	21,15	21,65
oo'Br_2	13	22,51	22,35
m Br	9,6	21,9o	21,9
mm'Br_2	6	22,54	22,9
p Br	5,1	2o,85	21,3
o p Br_2	21	22,54	22,o5

Aus den q Werten für B=11 ergeben sich bei den verschiedenen Substituenten die Differenzen Δq:

	H - m Br	m Br - mm'Br_2	H - o Br	o Br - oo'Br_2
Δq	+ 1,o	+ 1,o	+ o,75	+ o,7o

	p Br - op Br_2	o Br - op Br_2	H - p Br
Δq	+ o,75	+ o,4o	+ o,4o

Bei Einführung eines Br Atoms in m Stellung des Benzylchlorids wird die Aktivierungswärme um 1,o Cal erhöht, gleichgültig,ob die andere m Stelle substituiert ist oder nicht.

Ersetzt ein Br Atom ein H Atom in o Stellung zur funktionellen Gruppe, dann wächst q um o,75 Cal sowohl beim nichtsubstituierten als auch beim o und beim p Br Benzylchlorid.

Ein Br Atom in p Stellung vermehrt die Aktivierungswärme beim o Br und beim nichtsubstituierten Benzylchlorid um o,4o Cal.

Diese Konstanz der Differenzen der Aktivierungswärmen, festgestellt bei den vollkommen verschiedenen Reaktionen einer Addition und einer Hydrolyse, bei den verschiedenen Substituenten CH_3 und Br und in den verschiedensten Stellungen der Substituenten zeigt, daß es sich hierbei um eine Gesetzmäßigkeit handelt.

Aus dieser auffallenden Gesetzmäßigkeit, die nur auftritt, wenn B konstant gesetzt wird, kann man den Rückschluß ziehen, daß die Aktionskonstante unabhängig von der Stellung der Substituenten im Molekül - auch bei Ortho- und Diorthosubstitution - ist.

Ihre Unabhängigkeit von der Art des Substituenten ist für Br und CH_3 erwiesen und auf Grund der auf Seite 16 festgestellten Parallelität der Reihen der Aktivierungswärmen unserer Versuche und derjenigen Oliviers, die nur bei konstantem B vorhanden ist, auch für die übrigen Substituenten anzunehmen.

Ob die Aktionskonstante auch bei verschiedenartigen Reaktionen unter ähnlichen Bedingungen (verdünnte Lösungen) immer die gleiche ist wie in den beiden oben gezeigten Fällen, müßten weitere Experimente zeigen.

Auf Grund der Unabhängigkeit der Aktionskonstanten einerseits und der Differenzen der Akti-

vierungswärmen andererseits ist es nur möglich, für entsprechende Temperaturen nicht nur die Aktivierungswärme, sondern auch die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktion eines dritten Stoffes zu berechnen, wenn die Werte eines ersten und zweiten, aus deren Kombination der Substituentenstellung sich der dritte ergibt, bekannt sind.

Weiteren Versuchen bleibt es vorbehalten, zu zeigen, ob die Differenzen der Aktivierungswärmen für die verschiedenen Stellungen eines Substituenten in Beziehung zu denen anderer Substituenten stehen; falls dies zutrifft, - und das ist durchaus möglich - dann werden die Vorausberechnungen für Reaktionsgeschwindigkeiten organischer Verbindungen auf eine sehr breite Basis gestellt und können in einem heute noch unübersehbaren Maße ausgebaut werden.

Nicht nur der praktischen organischen Chemie kann diese Gesetzmäßigkeit von Nutzen sein, sondern auch der theoretischen, der sie zusammen mit den Dipolmomenten einen Beitrag zur Kenntnis des inneren Feldes, der Art der Elektronenbahnen im Molekül liefern kann.

Experimenteller Teil.

Die Apparatur.

Das Reaktionsgefäß bestand aus drei Glaskolben: a_1 , a_2 , b. In Kolben b, der stark 100 ccm faßte, fand die Reaktion statt. Die beiden kleineren seitlich oberhalb angesetzten Kolben a_1 und a_2 dienten zur Aufnahme der Lösungen. Sie hatten Schliffdeckel, und 2 Glasstöpsel mit Glasstielen trennten sie von den Kolben b. Kolben b hatte 2 Ansatzrohre, ein enges zur Einführung des Rührers mit Quecksilberabdichtung und ein weites zur Einführung der Elektroden mit Schliffstöpsel. Zwei runde, senkrecht stehende Platinbleche dienten als Elektroden. Sie waren mit Platindraht an zwei mit Quecksilber gefüllten im Schliffstöpsel eingeschmolzenen Glasröhren befestigt. Eine Glasbrücke zwischen den Röhrchen erhöhte die Stabilität des Systems. Die Elektroden wurden von Zeit zu Zeit zur Vermeidung von Polarisationseffekten frisch platiniert. Die Kapazität des Elektrolytgefäßes wurde mit 0,02 normaler KCl Lösung bestimmt und öfters kontrolliert.

Das Reaktionsgefäß hing in einem mit einer elektrischen Birne geheizten Thermostaten, der auf $\pm$ 0,1° konstant gehalten werden konnte. Bei der Widerstandsmessung der Lösungen verwandten wir eine Walzenbrücke mit eingebauten Vergleichswiderständen von der Firma Ruhstrat, Göttingen.

Beschreibung der Versuche.

Reaktionsgefäß, Meßkolben und Pipetten wurden sorgfältig getrocknet und zur Entfernung der letzten Feuchtigkeitsspuren mit getrocknetem Azeton ausgespült und elektrisch getrocknet. Die Substanzen wurden in 10 ccm große Bechergläser eingewogen und mit Azeton in auf 120 bezw. 60 ccm geeichte Meßkölbchen gespült, die dann mit Azeton aufgefüllt wurden. Je 50 ccm einer Lösung der Base und des Trinitroanisols wurden in die seitlichen Ansatzkolben des Reaktionsgefäßes pipettiert. Nach einigen Minuten, sobald die Lösungen die richtige Temperatur hatten, wurden die Schliffstöpsel hochgezogen, und die Lösungen liefen in den Reaktionskolben. Zu Beginn wurde fast jede Minute eine Messung gemacht. Die Häufigkeit der weiteren Messungen variierte mit der jeweiligen Reaktionsgeschwindigkeit. Die Leitfähigkeiten wurden nach der Beziehung $K = \frac{C}{W}$ berechnet. Die erhaltenen K Werte sind noch durch Subtraktion des K Wertes, den die Mischlösung zur Anfangszeit t = o hat, zu korrigieren. Die Leitfähigkeit zur Zeit O wurde nicht experimentell bestimmt, sondern unter Annahme, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Zeit proportional sei, durch Extrapolation der in den ersten Minuten gemessenen Leitfähigkeiten berechnet. Auf diese Weise wurden Fehler, die durch Differenzen zwischen dem wahren und dem angenommenen Reaktionsbeginn entstehen könnten, ausgeschaltet. Die Versuche wurden höchstens bis zum halben Umsatz, der ungefähr einer Leitfähigkeit von K = 0,003 entspricht, verfolgt. Die Versuchsergebnisse sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt.

Substituent X	Temperatur °C	Zeit t	Leitfähigkeit K·10⁴	Umsatz x · 10⁴	Konzentration a-x	Konstante k
p NO_2	25	o		o	o,1	
		5o	o,045	o,3o	o,o99	o,oooo6o
		69	o,o57	o,38	o,o99	o,oooo56
	35	o	o,223	o	o,o99	
		55	o,324	o,61	o,o998	o,ooo112
		12o	o,446	1,36	o,o997	o,ooo114
		152	o,5o9	1,77	o,o997	o,ooo116
p CN	25	o	1,569	o	o,o987	
		52	1,652	o,84	o,o987	o,ooo156
		122	1,779	1,91	o,o986	o,ooo16
		15o	1,835	2,45	o,o986	o,ooo17
		192	1,91o	3,11	o,o985	o,ooo17
	35	o			o,1	
		34	o,272	1,58	o,o999	o,oo047
		46	o,362	2,13	o,o998	o,oo046
p$N(CH_3)_2$	18	o,7	2,94	24,6	o,o975	o,18o
		1	3,92	35,o	o,o965	o,181
		1,7	6,o1	57,4	o,o942	o,18o
		2	6,75	65,8	o,o934	o,176
	35	o,3	5,19	4o,4	o,o959	o,7o
		o,7	9,96	9o	o,o91	o,7o
		1	12,5	12o	o,o88	o,69
		1,1	13,38	129	o,o871	o,68

Substituent X	Temperatur °C	Zeit t	Leitfähigkeit K·10⁴	Umsatz x · 10⁴	Konzentration a-x	Konstante k
o CH_3	18	o		o	o,1	
		48	o,557	6,o	o,o994	o,oo125
		89	o,937	1o,7	o,o989	o,oo122
		134	1,293	16,1	o,o984	o,oo124
	35	o	1,63	o	o,o98o	
		25	2,6o9	17,6	o,o983	o,oo746
		49	3,42	34,2	o,o946	o,oo753
		125	5,32	82,5	o,o898	o,oo751
		217	7,o5	135,5	o,o845	o,oo755
m CH_3	18	o		o	o,1	
		5	1,941	14,9	o,o985	o,o3o3
		11	3,84	33,4	o,o966	o,o314
		17,5	5,62	53,o	o,o947	o,o319
	35	o	6,79	o	o,o943	
		2	9,32	27,1	o,o916	o,156
		1o	16,96	119,1	o,o824	o,153
		25	26,51	251,6	o,o691	o,154
		6o,5	37,31	428,o	o,o515	o,146
mm'$(CH_3)_2$	18	o		o	o,o5	
		19,2	2,568	21,6	o,o478	o,o471
		22,5	2,937	25,1	o,o475	o,o47o
		27,7	3,5o2	3o,8	o,o469	o,o474
	35	o	4,4o	o	o,o466	
		15	1o,46	63,o	o,o4o2	o,223
		2o	11,92	79,7	o,o387	o,221
		42	16,93	14o,7	o,o325	o,221
		96	23,48	229,8	o,o236	o,218

Zur Berechnung von k aus der Gleichung

$$k = \frac{x}{t \cdot a \cdot (a-x)}$$

ist außer der Anfangskonzentration, zu der wir a = o,1 (o,o5) molar wählten, die Kenntnis der Konzentration des quaternären Salzes nötig, die den in der zugehörigen Zeit t geschehenen Umsatz x der angewandten Base bzw. des Trinitroanisols angibt. Um aus den gemessenen Leitfähigkeiten die Konzentrationen ermitteln zu können, bestimmten wir mittels der präparativ hergestellten reinen Salze für eine Reihe von Konzentrationen die Leitfähigkeiten.

loo ccm einer je nach Bedarf o,o5, o,o25 oder o,ol25 normalen Salzlösung wurden in das Reaktionsgefäß pipettiert und die Leitfähigkeit bei den entsprechenden Temperaturen gemessen. Daraufhin wurden 5o ccm herauspipettiert, durch Zugabe von 5o ccm Azeton die Konzentration der Lösung halbiert und wiederum gemessen. Dies wurde mehrere Male wiederholt. Zur Kontrolle wurden mehrere Einwagen gemacht, mit denen entsprechend verfahren wurde. Trägt man zur graphischen Darstellung die Konzentrationswerte auf der Abscisse, die K Werte auf der Ordinate auf, so gibt die erhaltene Kurve die Abhängigkeit der Normalität von den verschiedenen Leitfähigkeitswerten an. Für verschiedene Temperaturen erhält man verschiedene Kurven.

Rechnet man die K Werte auf die Äquivalentleitfähigkeitswerte um und trägt diese auf der Ordinate und die Konzentration auf einer logarithmischen Abscisse auf, dann erhält man als Kurve eine gerade Linie, die die Interpolation erheblich vereinfacht. Mit Hilfe der zurückgerechneten K Werte und einer Reihe der Linie entnommenen Zwischenwerte wurde dann die Kurve der spezifischen Leitfähigkeit gezeichnet. Aus diesen für die einzelnen Salze verschiedenen Leitfähigkeitskurven konnten dann die jeweiligen Konzentrationen abgelesen werden.

Äquivalentleitfähigkeiten der substituierten Trimethylaniliniumpikrate.

Konzentration	Temperatur °C	Substituent				
		p CN	$pN(CH_3)_2$	oCH_3	mCH_3	$mm'(CH_3)_2$
$\frac{n}{20}$	18				0,0661	
	35				0,0763	
$\frac{n}{40}$	18				0,0786	0,0792
	35				0,0899	0,0900
$\frac{n}{80}$	18		0,0092		0,0909	0,0905
	35		0,0104		0,1032	0,1035
$\frac{n}{160}$	18		0,0103	0,0549	0,1036	0,1021
	25	0,0988				
	35	0,1057	0,0118	0,0609	0,1170	0,1169
$\frac{n}{320}$	18		0,01151	0,0676	0,1162	0,1137
	25	0,1112				
	35	0,1196	0,0131	0,0736		0,1302
$\frac{n}{640}$	18		0,0127	0,0803	0,1287	0,1253
	25	0,1245				
	35	0,1341	0,0144	0,0858		0,1436
$\frac{n}{1280}$	18			0,0931		
	25	0,1373				
	35	0,1481				

Zusammenfassung.

Um die Art der Wirkungen von Substituenten auf organische Verbindungen kennenzulernen, schien es zweckmäßig, nicht ihren Einfluß auf die physikalischen Eigenschaften, sondern den Einfluß auf die Reaktionsfähigkeit der Moleküle zu studieren.

Zu diesem Zweck wurden Substituenten in einen Benzolkern eingeführt, der eine funktionelle Gruppe trug, die zu einer einfachen, gut verfolgbaren Reaktion, bei der keinerlei Komplikationen zu befürchten waren, fähig war.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der bimolekular verlaufenden Addition von Trinitroanisol an substituierte Dimethylaniline wurde bei verschiedenen Temperaturen untersucht, und aus den Geschwindigkeitskonstanten wurden die für die Substituenten charakteristischen Invarianten - Aktivierungswärme und Aktionskonstante - berechnet. Verfolgt wurden die Reaktionen von p NO_2, p CN, p $N(CH_3)_2$, o CH_3, m CH_3 und mm'$(CH_3)_2$ Dimethylanilin.

Die von uns festgestellten Beziehungen wurden durch entsprechende Auswertung von Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, die Olivier bei der Hydrolyse substituierter Benzylchloride gemessen hat, bestätigt.

Die Auswertung der Versuche brachte folgendes Ergebnis:

1. Die nach steigender Größe geordneten Aktivierungswärmen der Reaktionen p substituierter Dimethylaniline mit Trinitroanisol ergeben eine Reihenfolge der Substituenten, die derjenigen, die bei Anordnung der Dipolmomente p substituierter Dimethylaniline auftritt, entspricht.

Diese Reihenfolgen stimmen außerdem mit derjenigen der Wirkungen der Substituenten auf Auxochromie, Affinität und Dissoziationskonstante überein.

Die Symbiose der Reihen der Aktivierungswärmen und der Dipolmomente besagt, daß das innere Feld eines Moleküls die Aktivierungswärme wesentlich beeinflußt.

2. Die Aktivierungswärme einer Reaktion wird bei Einführung eines bestimmten Substituenten in eine bestimmte Stelle stets um den gleichen Betrag geändert, unabhängig davon, ob schon andere Substituenten im Molekül vorhanden sind oder nicht. Diese Erscheinung wurde bei einer Additionsreaktion und einer Hydrolyse, den Substituenten CH_3 und Br in Ortho-, Meta- und Parastellung festgestellt.

3. Die Aktionskonstante α ist unabhängig von Art und Stellung der Substituenten, da einerseits die bei verschiedenen Reaktionen, verschiedenen Substituenten und verschiedenen Stellungen experimentell ermittelten Werte, ohne einen Gang in irgend einer Richtung zu zeigen, um den Wert $1{,}0^{11}$ gestreut liegen, und anderseits die in Abschnitt 2 erwähnten Beziehungen der Aktivierungswärmen sich nur bei konstantem α herausstellen. Ist α konstant, dann ist auch kein Einfluß der Substituenten auf die Aktionskonstante durch räumliche Hinderung oder Abschirmung vorhanden. Hiermit ist erwiesen, daß die Geschwindigkeitskonstante nur von der Aktivierungswärme (abgesehen von der Temperatur) abhängig ist. Da keine räumliche Hinderung von o Substituenten nachzuweisen ist, ist auch anzunehmen, daß bei der Reaktion an der funktionellen Gruppe ein Beiseiteschieben von o Substituenten, das die Aktivierungswärme erhöhen würde, nicht stattfindet. Da demnach die Aktivierungswärme allein durch das innere Feld des Moleküls bestimmt wird, ist hiermit ein neuer Weg zur Erforschung der elektrostatischen Zustände im Molekülinnern offen.

4. Auf Grund der für derartige Reaktionen einheitlichen Aktionskonstanten und der konstanten Änderung der Aktivierungswärmen bei Einführung eines bestimmten Substituenten in eine bestimmte Stelle, ist es nun möglich, Geschwindigkeitskonstanten gewisser Reaktionen vorauszuberechnen.

Inhaltsverzeichnis.

Theoretischer Teil	3
Einleitung	3
Problemstellung	6
Gang der Untersuchung	9
Auswertung der Versuchsergebnisse	11
I.Reihe der p Substituenten	11
II. Substituenten in verschiedenen Stellungen	13
Experimenteller Teil	21
Die Apparatur	21
Beschreibung der Versuche	22
Zusammenfassung	27

--- o ---

L e b e n s l a u f .

Am 6.März 1909 wurde ich, Hildegard Schloesser kathol. Konfession, als Tochter des Bauern Jacob Schloesser und seiner Ehefrau Therese geb. Zillikens in Köln-Ehrenfeld geboren. Ich bin arischer Abstammung.

Ich besuchte in Köln das Lyceum der Ursulinen und anschließend die Studienanstalt realgymnasialer Richtung, die ich Ostern 1928 mit dem Zeugnis der Reife verließ.

Ich studierte im Sommersemester 1928 in Freiburg und im Wintersemester 1928/29 in München Naturwissenschaften. Im Sommersemester 1929 begann ich an der Universität München das Studium der Chemie, das ich vom Sommersemester 1930 an der Universität Bonn fortsetzte. Dort bestand ich im Sommersemester 1931 das I. und im Wintersemester 1932/33 das II. Verbandsexamen. Anschließend begann ich die vorliegende Arbeit, die ich im Wintersemester 1934/35 abschloß.

Tag der mündlichen Prüfung: 1. April 1935.